

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159887

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08J 5/18

(21)Application number : 10-341382

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1998

(72)Inventor : TANAKA KOICHIRO
NOJIRI HITOSHI

(54) POLYIMIDE FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent polyimide film having high modulus of elasticity, high storage elastic modulus, high extensibility, low coefficient of linear expansion comparable to that of a copper foil, and low coefficient of expansion on absorption of moisture.

SOLUTION: The polyimide film is produced from a polyamic acid obtained by reacting p-phenylenebis(trimellitic acid monoester anhydride), oxydiphthalic acid dianhydride, p-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether and at least one acid dianhydride selected from the group consisting of pyromellitic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride in an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3676099

[Date of registration] 13.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159887

(P 2 0 0 0 - 1 5 9 8 8 7 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08G 73/10		C08G 73/10	4F071
C08J 5/18	CFG	C08J 5/18	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願平10-341382	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成10年12月1日 (1998. 12. 1)	(72) 発明者	田中 康一郎 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学 工業株式会社滋賀工場内
		(72) 発明者	野尻 仁志 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学 工業株式会社滋賀工場内
		(74) 代理人	100094248 弁理士 楠本 高義 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高弾性、高貯蔵弾性率、高伸び率、銅箔と同等の低線膨張係数、低吸湿膨張係数とを兼ね備える優れたポリイミドフィルムを得ることを目的とする。

【解決手段】 p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル無水物)、オキシジフタル酸二無水物、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び (ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つの酸二無水物) を有機溶剤中で反応させて得られるポリアミド酸からポリイミドフィルムを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)と、オキシジフタル酸二無水物と、p-フェニレンジアミンと、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと、および(ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ)で構成される5種のモノマーを有機溶剤中で反応させて得られるポリアミド酸から製造されることを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項2】 前記ポリアミド酸から製造されるポリイミドフィルムにおいて、前記モノマーの添加量が、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)が、全酸二無水物に対して1~90モル%であり、オキシジフタル酸二無水物が、全酸二無水物に対して8~85モル%であり、(ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ)が、全酸二無水物に対して2~14モル%であり、p-フェニレンジアミンが、全ジアミンに対して25~90モル%であり、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが、全ジアミンに対して10~75モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポリイミドフィルム。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載されるポリイミドフィルムであって、100℃以上200℃以下の平均線膨張係数が15~30ppm、引張弾性率が4.5~8.5GPa、破断時伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が10ppm以下、Tgが200℃以上、300℃以上400℃以下の温度における貯蔵弾性率が200MPa以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項4】 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを有機溶剤中に溶解させ、(ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ)を加え、続いてp-フェニレンジアミンを加え、該有機溶剤溶液にp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて得られたポリアミド酸重合体を、酸無水物と第三級アミンとを用いて脱水閉環し、ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項5】 p-フェニレンジアミンを有機溶剤中に溶解させ、(ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ)を加え、続いて、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)

を加え、該有機溶剤溶液に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて得られたポリアミド酸重合体を、酸無水物と第三級アミンとを用いて脱水閉環し、ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、特に銅との張り合わせ製品において、低反り、高寸法安定性を与え得る、物性バランスに優れたポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドフィルムは、耐熱性、絶縁性、耐溶剤性、および耐低温性等を備えており、コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器部品材料として広く用いられている。

【0003】近年、コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器の小型化・薄型化に伴い、配線基板類やICパッケージ材料も小型化・薄型化が求められるようになってきている。このため、これらに施される配線パターンも細密になり、フレキシブル配線板やTAB用キャリアテープ等に用いられるポリイミドフィルムについても加熱や引張り、さらには吸湿による寸法変化が小さいことが必要になる。さらに、材料の薄型化に伴い、積層体全体の「こし」を保ち、加工工程を安定にする必要もある。

【0004】このような必要性を満たす為、ポリイミドフィルムは、線膨張係数が小さく、弾性率および貯蔵弾性率が高く、吸湿膨張係数が低いことが望まれる。

【0005】ただし、フレキシブル配線板やICパッケージの製造の際、ポリイミドフィルムと銅箔とを張り合わせて加工するため、フィルム線膨張係数に関しては、銅の線膨張係数と大きく異なることは好ましくない。すなわち、ポリイミドフィルムと銅箔の線膨張係数が大きく異なると、張り合わせ品に反りが生じ、加工がしにくくなり、その結果、全体的な寸法精度や歩留まりが低下するからである。したがって、銅箔との線膨張係数の差が小さいものが好ましい。

【0006】上記特性を有するポリイミドフィルムを得るため種々の試みがなされている。まず、ポリイミドフィルムの高弾性率化のためには、剛直な構造のモノマー即ち直線性の高いモノマーを用いれば良いことは広く知られている。ところが、直線性の高いモノマーを多量用いればフィルムの線膨張係数は低くなりすぎて、銅箔との張り合わせの用途には適さなくなる。

【0007】比較的高い弾性率を実現しながらも線膨張係数を下げ過ぎないために、比較的剛直な構造を有するモノマーを用いて、化学的イミド化剤を用いず熱キュア法で製造し、面方向の配向を甘くするという方法を取る例もある。しかし、熱キュア法は化学的キュア法に比べ必要な加熱時間が長く、生産性に劣るという不利があ

る。

【0008】さらに、剛直で直線性の高いモノマーを用いると、一般的にはフィルムの柔軟性は損なわれ、フレキシブル配線板等としての利点の一つである折り曲げ可能という点に、難が生じる可能性がある。

【0009】半導体パッケージ用途等では、半導体の信頼性の観点から、特に吸水率ができるだけ低いことが求められ、寸法安定性の観点から、吸湿膨張係数も低いことが求められる。

【0010】吸水率や吸湿膨張係数を下げるには、分子構造中のイミド基量を減らすことが有効である。この為、屈曲基を主鎖中に複数含む長鎖のモノマーが使用されることが多い。しかし、この結果、弾性率の低下や線膨張係数の過度な増大を招き、寸法安定性が犠牲になる。極端な場合は、例えば200℃以下の低温にTgを有するような熱可塑性を示すようになり、ベースフィルムとして用いるには適さなくなる。また、このような直線性で長いモノマーを用いると、分子鎖のパッキングが難しくなり、十分な靱性を発現することができず、場合によってはフィルム化すること自体が困難になる等の問題があった。

【0011】また、一般に粘弾性体（ポリイミドフィルムも含まれる）の貯蔵弾性率の値は、Tgを越える温度領域において、常温での貯蔵弾性率の値よりも低くなる（1桁、場合によっては2～3桁程度低くなる）ことが知られており、フィルム作製に通常使用する温度（例えば300℃以上400℃以下）における貯蔵弾性率が極端に小さい場合、フィルム作製の温度領域において極端にフィルムがたるむことなどにより、たるみの無い平坦なフィルムを作製すること自体が困難になる場合がある。

【0012】上述のように、ポリイミドフィルムの特性として要求される、高弾性率、高貯蔵弾性率、低線膨張係数、低吸水性の特性をすべて実現させるには、これらの特性以外にもフィルムの加工性等考慮すべき点が多く、いずれかの特性を満足させようとすると、他の特性が犠牲になる等の問題があり、複数の良い特性をすべて併せ持つポリイミドフィルムを得ることは特に困難な状況であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、上記の問題点を解決し、高弾性率、高貯蔵弾性率、銅に近い線膨張係数、十分な靱性、低吸水性および低吸湿膨張係数の諸特性をすべて兼ね備える、細配線のフレキシブルプリント基板やTABフィルムに適したポリイミドフィルムを製造することに関し、鋭意検討を行った結果、本発明に到ったのである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の要求に鑑み、特定の組成のポリイミドフィルムにおいて、特

異的に諸特性バランスを高度に実現し制御し得るポリイミドフィルム及びその製造方法を見出した。

【0015】本発明にかかるポリイミドフィルムの要旨とするところは、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、オキシジフタル酸二無水物、（ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ）、p-フェニレンジアミン、および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを有機溶剤中で反応させて得られるポリアミド酸から製造されることを内容とする。

【0016】前記ポリイミドフィルムにおいて、上記p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）が、全酸二無水物に対して1～90モル%であり、オキシジフタル酸二無水物が、全酸二無水物に対して8モル%～85モル%であり、（ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ）が、全酸二無水物に対して2～14モル%であり、p-フェニレンジアミンが、全ジアミンに対して25～90モル%であり、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが、全ジアミンに対して10～75モル%であることを内容とする。

【0017】係るポリイミドフィルムにおいて、100℃から200℃の間の平均線膨張係数が15～30ppm、引張弾性率が4.5～8.5GPa、破断時伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が10ppm以下、Tgが200℃以上、300℃以上400℃以下の温度における貯蔵弾性率が200MPa以上であることを内容とする。

【0018】本発明のポリイミドフィルムの製造方法の要旨とするところは、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを有機溶剤中に溶解させ、（ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ）を加え、続いてp-フェニレンジアミンを加え、該有機溶剤溶液にp-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）を加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて得られたポリアミド酸重合体を、脱水閉環して、ポリイミドフィルムを得ることを内容とする。

【0019】本発明のポリイミドフィルムの製造方法の他の要旨とするところは、p-フェニレンジアミンを有機溶剤中に溶解させ、（ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ）を加え、続いて、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステ

ル無水物)を加え、該有機溶剤溶液に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて得られたポリアミド酸重合体を、酸無水物と三級アミンとを用いて脱水閉環し、ポリイミドフィルムを得ることを内容とする。

【0020】

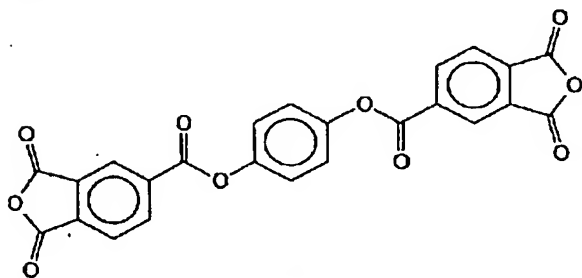
【発明の実施の形態】以下、本発明にかかるポリイミドフィルムについて、その実施の形態の1例に基づき説明する。なお、本発明の用語「モノマー」とは、単量体のジアミンあるいはテトラカルボン酸二無水物のいずれかをいう。

【0021】本発明にかかるポリイミドフィルムは、当業者に公知のポリアミド酸合成法により調製されたポリアミド酸から、製造され得る。好ましくは、本発明のポリイミドフィルムの製造方法では、上記脱水閉環が、酸無水物と第三級アミンとのイミド化剤の存在下で行われ得る。

【0022】本発明において、ポリアミド酸を合成する為には、酸二無水物として、特に、以下の構造式を持つp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物) (以下、TMHQという)

【0023】

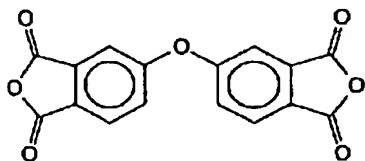
【化1】



【0024】および以下の構造式を持つオキシジフタル酸二無水物 (以下、ODPAという)

【0025】

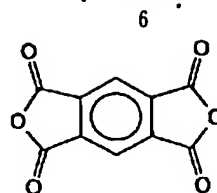
【化2】



【0026】および以下の構造式を持つピロメリット酸二無水物 (以下、PMDAという)

【0027】

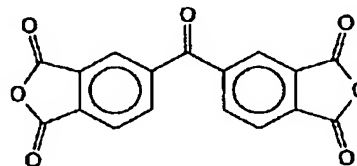
【化3】



【0028】および以下の構造式を持つ3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下、BTDAという)

【0029】

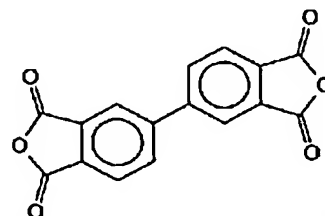
【化4】



【0030】および以下の構造式を持つ3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、BPDAという)

【0031】

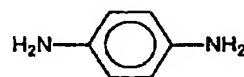
【化5】



【0032】ジアミンとして、以下の構造式を持つp-フェニレンジアミン (以下、PDAという)

【0033】

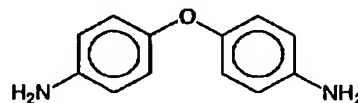
【化6】



【0034】および以下の構造式を持つ4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下、ODAという)

【0035】

【化7】



【0036】を用いる。上記のモノマーを有機溶剤に溶解し、重合反応させて本発明にかかるポリイミドフィルムを製造するために用い得るポリアミド酸を得る。

【0037】以下TMHQは、PDAとの組み合わせにおいて、棒状構造を取り、フィルムの高弾性が顕現され、主鎖構造上エステル結合のため熱的にはやや柔軟であることから、例えばピロメリット酸のみを用いた場合

等に比べて線膨張係数が極端に下がることがなくなる。また、エステル結合がイミド環の分極を緩和し、吸水率を下げ吸水膨張率を下げる効果も有する。

【0038】ところが、TMHQは、PDAとの組み合わせでは、構造的に硬すぎ、線膨張係数も依然低く、また靱性が不十分である。ジアミノジフェニルエーテルを共重合することによっても、依然一定以上の弾性率を得ようとする線膨張係数は下がりすぎ、また靱性も不十分である。

【0039】ODPAを用いて、PDAとジアミノジフェニルエーテルとを重合させ、適度に高い弾性率と銅との組み合わせにおいて不都合のない適度な線膨張係数、また十分な靱性等を実現させ得る。ただし、ODPAだけでは吸水率そのものはさほど下ならず、吸湿特性を下げてかつ諸特性を好ましく保つにはTMHQをさらに共重合する、本発明の構成は、非常に有効である。

【0040】さらに、(PMDA、BTDA、BPDAからなる群から選択される1つ)を共重合させることにより、ODPAおよびTMHQの組み合わせで実現できる好ましい他の特性を保持したまま、かつ、300℃以上400℃以下の温度における200MPa以上という高い貯蔵弾性率を新たに付与することができる、本発明の構成は、非常に有効である。

【0041】本発明の重合工程で用いられる有機溶剤は、当業者に公知の種々の溶剤を用い得る。例えば、ポリアミド酸に対して高い溶解性を有する高極性溶剤を用いることが好ましいが、これらの高極性溶剤に貧溶剤を添加することも可能である。高極性溶剤の例としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン類、フェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール等のフェノール類等が挙げられる。貧溶剤の例としては、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール等が挙げられる。これらの溶剤を混合して、適当に溶解度パラメータを調整することにより、溶解性を高めることもできる。

【0042】上記酸二無水物及びジアミンの添加量は、上記p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)が、全酸二無水物に対して0より多く90モル%以下の範囲、好ましくは1~90モル%であり、オキシジフタル酸二無水物が、全酸二無水物に対して9以上85モル%未満、好ましくは、8~85モル%であり、(ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される1つ)が、全酸二無水物に対して1より多く15モル%以下の範囲、好ましくは2~14モル%であり、p-フェニレンジアミンが、全ジアミンに対して25~90モル%であり、4, 4'-ジアミノジフェ

ニルエーテルが、全ジアミンに対して10~75モル%である。

【0043】ポリアミド酸の合成のための各モノマーの添加順序は特に限定されず、様々な方法が可能である。溶剤に、全ジアミンを溶解し、これにテトラカルボン酸二無水物を徐々に加えておおむね当量として粘度を調整しつつ、さらに残りのテトラカルボン酸二無水物をそのままあるいは適当な溶剤に溶解して加えて、当量比を等しくさせることが一般的に行われているが、これに限定されない。

【0044】これらの添加順序によっては、フィルムの特性を微妙に制御することも可能である。

【0045】具体的には、ODAとPDAを溶剤中に溶解し、これに対して、(PMDA、BTDA、BPDAからなる群から選択される1つ)を加え、引き続きTMHQを加え、その後ODPAを加える方法；あるいは、同様に2種のジアミンを溶剤に溶解しておき、これに対して、(PMDA、BTDA、BPDAからなる群から選択される1つ)を加え、引き続きこれにODPA、TMHQの順に酸二水物を順次加える方法；または、同様に2種のジアミンを溶解しておき、これに3種の酸二無水物の混合物を加える方法；2種のジアミンのうちどちらか一方を溶剤に溶解しておき、これに3種の酸二無水物から選択される1種を加えて、その後もう1種のジアミンを加え、さらにその後もう2種の酸二無水物を加える方法、等を上げることができる。

【0046】1種のジアミンを複数のステップに分けて添加すると、さらにバリエーションは多くなり、これらにより種々の特性のさらなる微妙な調整が可能である。特にODAを有機溶剤中に溶解させ、これに、(PMDA、BTDA、BPDAからなる群から選択される1つ)を加え、引き続きPDAを加え、これにTMHQを加え、続いてODPAを加えるという手順によって合成されたポリアミド酸を用いた場合は、上記のODAとPDAを入れ替えた順序を採用した場合よりも得られるポリイミドフィルムが高いT_gを示し、好ましい。

【0047】何れの場合もジアミン化合物のモル量の合計と酸二無水物化合物のモル量の合計は、ほぼ同一となるように用いる。

【0048】ここで、「ほぼ同一」としたのは、完全に同一であると重合度が過度に上がりすぎ、その結果溶液粘度が過度に上昇して取り扱いにくくなるからである。具体的には、ジアミン化合物モル量合計と、酸二無水物化合物モル量合計の比率は、0.95~1.05、好ましくは0.98~1.02の範囲であり、1:1でないことが特に好ましい。

【0049】それぞれのモノマーの添加割合は、特に限定されないが、好ましくは全酸二無水物中、TMHQは、0モル%より多く90モル%以下であり、ODPAは、9モル%以上85モル%未満であり、(PMDA、

B T D A, B P D Aからなる群から選択される1つ)は、1モル%以上15モル%未満であり、全ジアミン中、P D Aは、25モル%以上90モル%以下であり、O D Aは、10モル%以上75モル%以下である。

【0050】特に好ましくは、全酸二無水物中、T M H Qは、1モル%以上90モル%以下であり、O D P Aは、8モル%以上85モル%以下であり、(P M D A, B T D A, B P D Aからなる群から選択される1つ)は、2モル%以上14モル%以下である。

【0051】最も好ましくは、全酸二無水物中、T M H Qは、5モル%以上50モル%以下であり、O D P Aは、47モル%以上81モル%以下であり、(P M D A, B T D A, B P D Aからなる群から選択される1つ)は、3モル%以上14モル%以下であり、全ジアミン中、P D Aは、50モル%以上90モル%以下であり、O D Aは、10モル%以上50モル%以下である。

【0052】これらの5種のモノマー以外のジアミンのモノマー成分を少量(ジアミン全体の10モル%以下の量)加え、得られるポリイミドフィルムの特性の微妙な調整をすることも可能である。使用するモノマーにもよるが、概ねこの量以下の共重合であれば、吸湿特性・熱特性・機械特性を好ましいレベルに保つことができる。少量用いるジアミンのモノマーとしては、ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、またこれらのフッ素等ハロゲン置換体等を例示することができる。

【0053】重合反応は、一般的にポリアミド酸の重合反応に用いられる温度であれば、特に限定されないが、60℃以下が好ましく、40℃以下で行うことがより好ましい。高温になると、酸無水物基の開環反応が生じ易く、ポリアミド酸の生成反応を阻害することがある。

【0054】重合反応は、窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス中で行わせることが好ましいが、その他の条件下でも行い得る。

【0055】ポリアミド酸の溶液中の濃度は、5~30wt%、さらには10~25wt%が好ましい。これより低いと溶剤が増え、フィルム製造後の乾燥に時間がかかり、これより高い濃度の場合、粘度が上昇して加工が困難となる場合がある。

【0056】ポリアミド酸溶液の粘度は、フィルム加工できる粘度であれば特に限定されないが、22℃で約100~10000ポイズ程度、好ましくは、500~6000ポイズである。粘度が低過ぎるとフィルムの特性に悪影響を与え、加工の際に厚みを安定化することも難しい。一方、粘度が高過ぎる場合、溶液の攪拌が困難となり、フィルム状に加工する際に強い力が必要となり、不都合である。

【0057】得られたポリアミド酸の溶液を、フィルム状に形成し、ポリアミド酸をイミド化してポリイミドフ

ィルムを得ることができる。一般的には、このイミド化は、加熱により脱水する熱的方法および脱水剤あるいはイミド化触媒を用いる化学的方法とがある。このうちのいずれの方法を用いてもよく、化学的方法と熱的方法を併用することもできる。脱水剤と触媒を添加して加熱、乾燥する化学的方法によれば、熱的方法よりも効率がよく、優れた特性がフィルムに付与され得る。脱水剤あるいはイミド化触媒を用いない場合でも、本願発明の5種のモノマーを用いるならば製造工程で延伸工程を入れる等の方法により、同等の特性を実現することも可能であるが、生産性の面から、化学的方法が好ましい。

【0058】本発明に用いられる脱水剤は、例えば、無水酢酸等の脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などである。また、イミド化に用いられる触媒は、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、トリメチルアミン、ジメチルアニリン、トリエチルアミン、イソキノリンなどの第3級アミンなどである。

【0059】例えば、以下にイミド化の化学的方法の例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。すなわち、得られたポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンとを加えた溶液を、支持板やP E T等の有機化合物製のフィルム、ドラム、あるいはエンドレスベルト状に流延又は塗布して膜状とし、その膜を150℃以下の温度で約5分~90分間乾燥し、自己支持性のポリアミド酸重合体の塗膜を得る。次にこれを支持体より引き剥がして端部を固定する。その後、100℃~500℃程度まで徐々に加熱することによりイミド化させ、冷却後これより取り外してポリイミドフィルムを得る。

【0060】熱的方法によるイミド化の例は、上記の化学的イミド化法と同様の工程が挙げられるが、これに限定されない。すなわち、ポリアミド酸溶液を支持板やP E T等の有機化合物製のフィルム、ドラムあるいはエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状とし、加熱処理し得る。

【0061】フィルムの製造に際しては、さらに、熱劣化防止剤を加えて焼成時のフィルムの劣化を防止し得る。その他の添加剤を加えて、フィルム製造時におけるフィルムの劣化等を防止することもできる。熱劣化防止剤としては、トリフェニルフォスフェイト等のリン酸系の劣化防止剤、置換基を有する又は置換基を有さないベンゾフェノン等が挙げられる。その他の添加剤としては、金属単体、有機金属化合物、またはガラス系のフィラー類等が挙げられる。

【0062】上記のようにして製造される本発明にかかるポリイミドフィルムは、一定の耐熱性、接着性等を有しつつ、高弾性率、高貯蔵弾性率、高破断時伸び率、低線膨張係数、低吸湿膨張係数、それぞれの特性を有するバランスのよいポリイミドフィルムである。

【0063】具体的には、本発明にかかるポリイミドフ

フィルムは、100℃以上200℃以下の平均線膨張係数が15~30ppm、引張弾性率が4.5~8.5GPa、破断時伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が10ppm以下、Tgが200℃以上、300℃以上400℃以下の温度における貯蔵弾性率が200MPa以上である特性を顕現することができる。

【0064】ここで、本発明にかかるポリイミドフィルムの特性は、以下のように測定したものである。すなわち、引張弾性率及び破断時伸び率とは、それぞれASTM-D882に準じた測定値をいう。平均線膨張係数は、セイコー電子工業株式会社製TMA120Cを用いて、窒素の存在下、1分間に10℃の割合で温度を上昇させて、100℃~200℃の時の値を測定して求める。吸湿膨張係数は、ポリイミドフィルムがたるまないように最低限の加重をかけた状態(5mm×20mmのサンプルに対して、約3g)で、湿度を30RH%に調湿し完全に飽和するまで吸湿させて寸法を計測し、その後湿度を90RH%に調湿し同様に飽和吸湿させた後寸法を計測し、両者の結果から相対湿度差1%あたりの寸法変化率を求める。ガラス転移温度(Tg)は、動的粘弾性測定装置(セイコー電子工業株式会社製DMS200)を用いて引張モードで、3℃/分の割合で昇温させながら測定する。

【0065】

【実施例】以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0066】(実施例1)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド780g中に、33.4g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、3.9g(総酸二無水物中の約4mol%)のPMDAを溶解し、30.0g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにTMHQ63.1g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA89.6g(総酸二無水物中の約65mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0067】このポリアミド酸溶液100gを0℃程度に冷却し、これに13.5gの無水酢酸と4.1gのイソキノリンを加えて、均一に攪拌しこれを、SUS板上に焼成後50μmになるような所定の厚みにキャストし、125℃で5分熱風乾燥した。その後SUS板よりフィルムを引き剥がし、これを4片を固定した状態で170℃で1.5分、250℃で1.5分、350℃で3分、430℃で3分加熱乾燥し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの引張弾性率、破断時伸び率、線膨張係数、吸湿膨張係数、Tg、350℃での貯蔵弾性率を測定した結果を表1に示す。

【0068】(実施例2)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド780g中に、33.6g(総ジ

アミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、7.8g(総酸二無水物中の約8mol%)のPMDAを溶解し、30.3g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにTMHQ63.6g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA84.7g(総酸二無水物中の約61mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0069】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0070】(実施例3)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド780g中に、33.9g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、11.8g(総酸二無水物中の約12mol%)のPMDAを溶解し、30.5g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにTMHQ64.1g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA79.8g(総酸二無水物中の約57mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0071】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0072】(実施例4)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド780g中に、33.1g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、7.1g(総酸二無水物中の約5mol%)のBTDAを溶解し、29.8g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにTMHQ62.6g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA87.5g(総酸二無水物中の約64mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0073】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0074】(実施例5)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド780g中に、33.0g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、17.7g(総酸二無水物中の約12.5mol%)のBTDAを溶解し、29.7g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにTMHQ62.5g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA77.1g(総酸二無水物中の約56.5mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0075】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と

同様に、特性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0076】（実施例 6）ODA と PDA の添加順序を逆にした以外はすべて実施例 5 と同様の方法で重合を行い、同様の方法でポリイミドフィルムを作製し、特性試

験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0077】

【表 1】

	構成成分 (モル%)	引張弾性率 (GPa)	破断時 伸び率 (%)	線膨張 係数 (ppm)	吸湿 膨張係数 (ppm)	ガラス 転移温度 (℃)	350℃での 貯蔵弾性率 (MPa)
実施例 1	ODA 37.5	6	30	21	6	240	210
	PMDA 4						
	PDA 62.5						
	TMHQ 31						
	ODPA 65						
実施例 2	ODA 37.5	6	28	21	7	250	240
	PMDA 8						
	PDA 62.5						
	TMHQ 31						
	ODPA 61						
実施例 3	ODA 37.5	6	30	20	7	255	270
	PMDA 12						
	PDA 62.5						
	TMHQ 31						
	ODPA 57						
実施例 4	ODA 37.5	6	30	21	6	250	260
	BTDA 5						
	PDA 62.5						
	TMHQ 31						
	ODPA 64						
実施例 5	ODA 37.5	6	28	21	7	260	310
	BTDA 12.5						
	PDA 62.5						
	TMHQ 31						
	ODPA 56.5						
実施例 6	PDA 62.5	6	25	19	7	250	350
	BTDA 12.5						
	ODA 37.5						
	TMHQ 31						
	ODPA 56.5						
実施例 7	PDA 62.5	6	25	21	7	275	360
	BTDA 12.5						
	TMHQ 31						
	ODA 37.5						
	ODPA 56.5						

【0078】（実施例 7）窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド 780 g 中に、29.7 g（総ジアミン中の約 62.5 mol %）の PDA を溶解し、17.7 g（総酸二無水物中の約 12.5 mol %）の BTDA を溶解し、これに TMHQ 62.5 g（総酸二無水物中の約 31 mol %）を徐々に加えてよく攪拌反応させ、33.0 g（総ジアミン中の約 37.5 mol %）の ODA を溶解し、続いて ODPA 77.1 g（総酸二無水物中の約 56.5 mol %）を徐々に加え、23℃での測定で約 2500 ポイズのポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例 1 と同様

に、特性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0079】（比較例 1～4）実施例と同様の方法で、ジメチルアセトアミド中にジアミン成分を全て溶解した後酸二無水物を加える方法で、溶液中の総固形分濃度 20 %、および粘度 2500 ポイズになるように重合反応をおこなった。各成分とそのモル % は表 2 に示している。実施例と同様にこれらのポリアミド酸溶液を用いてポリイミドフィルムを得て、その特性を測定した結果を表 2 に示す。

【0080】

【表 2】

	構成成分 (モル%)	引張弾性率 (GPa)	破断時 伸び率 (%)	線膨張 係数 (ppm)	吸湿 膨脹係数 (ppm)	ガラス 転移温度 (℃)	350℃での 貯蔵弾性率 (MPa)
比較例1	ODA 40 PDA 60 TMHQ 100	8.5	5	18	6	270	1000
比較例2	ODA 37.5 PDA 62.5 TMHQ 31 ODPA 69	6	30	23	5	255	150
比較例3	ODA 50 PDA 50 TMHQ 50 PMDA 50	5.5	20	9	6	350	1100

【0081】

【発明の効果】本発明のポリイミドフィルムはこれまでのベース用ポリイミドフィルムに無い優れた吸湿特性、特に低い吸湿膨張を有し、なおかつ高弾性、高貯蔵弾性率でありながら銅の線膨張係数を下回ることなく、従っ

て銅張の基板やTAB用テープとして用いた場合に極めて優れた反り特性を発現できる。本発明のポリイミドフィルムは、柔軟性・耐熱性にも優れ、ベースポリイミドフィルムとして必要な特性を損なわないため、益々細密化する電子機器に対応することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA60 AF15Y AF20Y AF21Y
AF62Y AH12 AH13 BA01
BB02 BB07 BC01 BC10
4J043 PA06 QB26 QB31 RA34 RA36
SA06 SB03 TA14 TA22 TB04
UA122 UA131 UA132 UA142
UB121 UB152 UB172 XA13
XA16 XB02 XB03 ZA32 ZA34
ZA35 ZB11